

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

**N° 77 06031**

Se référant : au brevet d'invention n. 74.39242 du 29 novembre 1974.

(64)

Composition de conditionnement de la chevelure.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 G 69/48; A 61 K 7/06; C 08 G 81/00.

(22)

Date de dépôt ..... 2 mars 1977, à 11 h 37 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 19-5-1978.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72)

Invention de : Guy Vanlerberghe, Henri Sebag et Jean-François Grollier.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Dans sa demande de brevet principal, la demanderesse a décrit et revendiqué des polymères réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyamino-polyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide choisiparmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, (iv) les mélanges de ces composés : sur une polyamine choisie parmi les polyalcoxylène-polyamines bis primaires et mono- ou dissecondaires, 0 à 20 moles % de cette polyamine pouvant être remplacée par l'hexaméthylènediamine ou 0 à 40 % de cette polyamine pouvant être remplacée par une amine bis-primaire, de préférence éthylènediamine ou par une amine bis-secondaire, de préférence, la pipérazine; la réticulation étant réalisée au moyen d'un agent réticulant bi-fonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés et les dérivés bis-insaturés, ainsi que des compositions cosmétiques pour cheveux contenant au moins un polymère réticulé ci-dessus indiqué et caractérisées par les caractéristiques ci-après du polymère : le polymère est réticulé au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-amide : le polymère est parfaitement soluble dans l'eau à 10 % sans formation de gel; ne comporte pas de groupement réactif et en particulier il n'a pas de propriétés alcoylantes et il est chimiquement stable.

La viscosité d'une solution à 10 % dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 cps et habituellement comprise entre 3 et 200 cps.

Les compositions cosmétiques pour cheveux constituent des "conditionneurs pour cheveux" compatibles avec les shampoings anioniques, tout en assurant un démêlage satisfaisant des cheveux humides, et une bonne élasticité des cheveux secs, de façon à assurer un bon maintien de la coiffure.

La demanderesse a découvert que de nouveaux agents réticulants permettaient de préparer de nouveaux polymères réticulés à partir de polyamino-polyamide (A) ainsi que de nouvelles compositions cosmétiques pour cheveux contenant ces nouveaux polymères.

Les nouveaux polymères et les nouvelles compositions cosmétiques les contenant présentent les mêmes avantages que les

polymères et les compositions cosmétiques pour cheveux décrites dans la demande principale ou bien des avantages supérieurs.

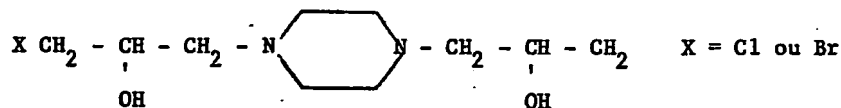
Les nouveaux agents réticulants peuvent être classés dans les trois groupes ci-après :

- 5 I - Composés bifonctionnels simples choisis dans le groupe formé par les bis halohydrines  
les bis azetidinium  
les bis haloacyles de diamines  
les bis halogémures d'alcoyles
- 10 II - Les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans les groupes formés par des composés bifonctionnels décrits dans le groupe I ci-dessus et les agents réticulants bifonctionnels décrits dans la demande principale, à savoir les épihalohydrines, les diépoxydes,  
15 et les dérivés bis insaturés notamment l'épichlorhydrine, le N,N' bis époxypropyl pipérazine, le diglycidyl éther, la divinylsulfone, le méthylène bis acrylamide; sur un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis des composés (a).
- 20 III - Le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) (décrits dans le paragraphe précédent), et les oligomères décrits sous (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire totalement ou partiellement alcoylable avec un alcoylant  
25 connu et en particulier avec un alcoylant choisi dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol.
- 30 Les composés bifonctionnels simples du groupe I sont décrits ci-après de façon plus détaillée.
- Les bis halohydrines sont obtenues par réaction d'une épihalohydrine comme l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine avec des composés bifonctionnels comme des bis amines secondaires,  
35 des amines primaires, des diols, des bis phénols ou des bis mercaptans.
- Elles peuvent être des intermédiaires directs pour la préparation des bis époxydes, mais, inversement elles peuvent en dériver par ouverture du cycle oxirane avec un hydracide comme  
40 l'acide chlorhydrique ou bromhydrique.

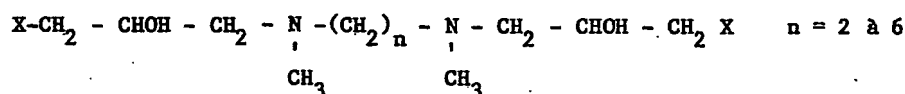
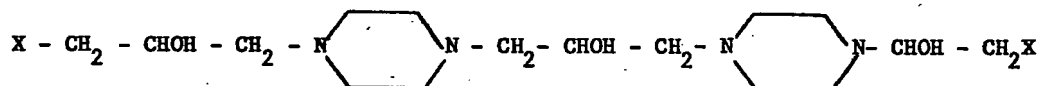
Dans les deux cas, l'atome d'halogène peut être relié au dernier ou à l'avant-dernier atome de carbone sans que sa position soit préjudiciable à la réactivité du réticulant ou aux propriétés du produit final.

A titre d'exemples, on peut citer les dihalohydrines suivantes :

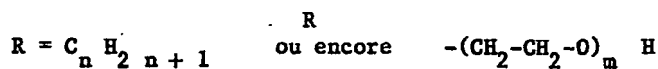
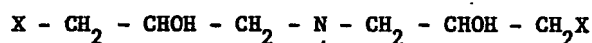
5



10



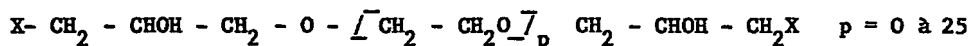
15



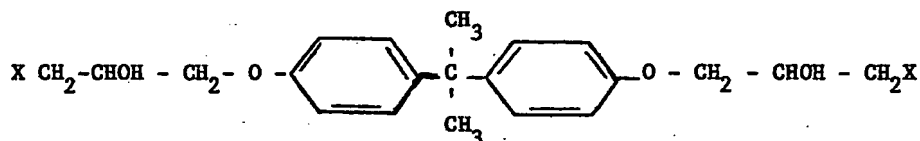
20

n = 1 à 18

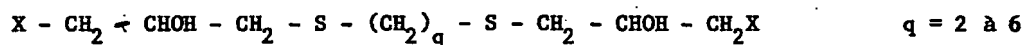
m = 1 ou 2



25



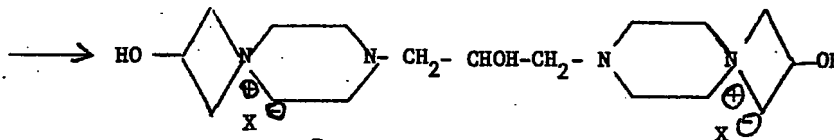
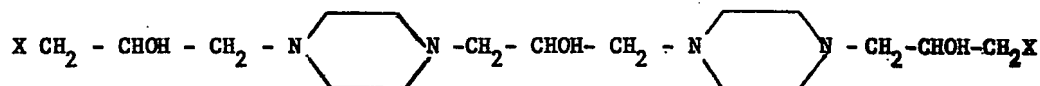
30



Les composés bis azétidinium dérivent des N,N dialcoyl halogéno hydroxy propylamines par cyclisation.

Ainsi par exemple :

35



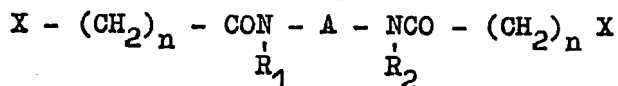
40

X<sup>+</sup> désigne Cl<sup>+</sup> ou Br<sup>+</sup>

Cependant, la cyclisation peut être difficile pour certaines amines stériquement encombrées.

Comme la réactivité des groupements azétidinium est peu différente de celles des groupements épihalohydrine, on pourra  
5 utiliser aux fins de l'invention les composés, dérivés des bis halohydrines pour lesquelles les motifs halohydrine sont reliés au reste de la molécule par des groupements azote tertiaire, et comportant deux groupements azétidinium ou un groupement azétidinium et un groupement halohydrine.

10 Les bis haloacyl diamines utilisables comme réticulants peuvent être représentés par la formule suivante

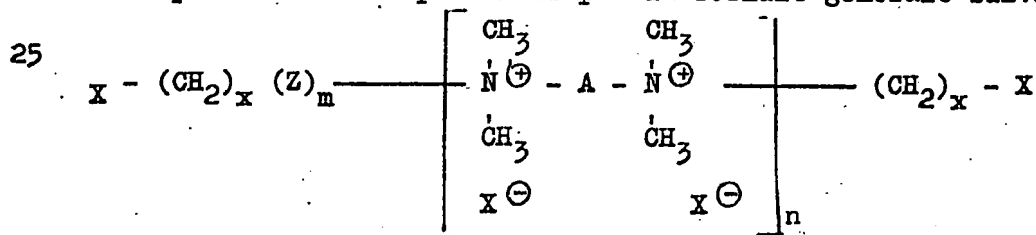


15  $X = Cl$  ou  $Br$      $A = -CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  ou  $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-$   
 $n$  désigne un nombre compris entre 1 et 10

$R_1 = R_2 = H$  ou  $R_1$  et  $R_2$  peuvent être reliés entre eux et désigner ensemble le radical éthylène. Quand  $A = -\overset{O}{\underset{||}{C}}-$      $R_1=R_2 = H$

20 Sont particulièrement intéressants aux fins de l'invention, les bis chloroacétyl ou les bis bromo undecanoyl de l'éthylène diamine ou de la pipérazine.

Les bis halogénures d'alcoyles utilisables selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale suivante :



30 où  $X = Cl$  ou  $Br$ ,  $Z$  désigne  $\begin{array}{c} CH \\ // \\ C \\ // \\ CH \end{array}$      $x = 1$  à  $3$

$m = 0$  ou  $1$      $n = 0$  ou  $1$

35  $m$  et  $n$  ne pouvant en même temps désigner 1. Quand  $m = 1$   
 $x = 1$

$A$  désigne un radical hydrocarboné saturé divalent en  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  ou  $C_6$  ou bien le radical hydroxy-2 propylène.

40 Les oligomères utilisables dans l'esprit de l'invention sont des mélanges statistiques de composés obtenus par réaction

d'un composé (a) décrit dans les groupes I et II avec un composé bifonctionnel (b) réactif vis-à-vis de ces composés (a), c'est-à-dire d'une façon générale les amines bis secondaires comme la pipérazine, les amines bis tertiaires comme les N,N,N',N'-tétraméthyl éthylène-, propylène-, butylène-, ou hexaméthylène-diamine, les bis-mercaptans tels que l'éthane dithiol-1,2 ou les bis-phénols tels que le "Bis phénol A" ou (dihydroxy-4,4'-diphényl)-2,2' propane.

Les proportions molaires de b par rapport à a sont comprises entre 0,1 et 0,9

Les réactions d'oligomérisation sont généralement réalisées à des températures comprises entre 0 et 95°C et de préférence de 0° à 50°C dans l'eau, ou dans un solvant comme l'isopropanol, le t-butanol, l'acétone, le benzène, le toluène, le diméthylformamide, le chloroforme.

Les réactions de quaternisation conduisant à un produit de quaternisation décrit ci-dessus sous III sont réalisés entre 0 et 90°C dans l'eau ou dans un solvant comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le t-butanol, les alcoxy éthanols, l'acétone, le benzène, le toluène, le diméthylformamide, le chloroforme.

La présente invention a pour objet un nouveau polymère polyamino-polyamide réticulé préparé par la réticulation d'un polyamino-polyamide obtenu par polycondensation d'un composé acide choisi parmi (1) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, (iv) les mélanges de ces composés, sur une polyamine choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires et mono- ou secondaires, 0 à 20 moles % de cette polyamine pouvant être remplacée par l'hexaméthylènediamine ou 0 à 40 % de cette polyamine pouvant être remplacée par une amine bis-primaire, de préférence l'éthylènediamine, ou par une amine bis-secondaire, de préférence la pipérazine; caractérisé par le fait que la réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

- (I) les composés choisis dans le groupe formé par (1) les bis-halohydrines, (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyles de diamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles ;
- (II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a)

choisi dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines, (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloacyles de diamines (4), les bis halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines, (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis insaturés; avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a)

(III) le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) et les oligomères (II) et comportant des groupements amine tertiaire alcoylables, avec un agent alcoylant (c) choisi dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol.

Les acides utilisables pour la préparation des polyaminopolyamide (A) sont choisis parmi

- les acides organiques dicarboxyliques saturés ayant de 6 à 10 atomes de carbone, par exemple les acides adipique, triméthyl-2,2,4 et -2,4,4 adipique, téréphtalique, les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Parmi les acides préférés figurent l'acide adipique et les composés d'addition d'un alcoylènediamine avec des acides insaturés tels que des acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

L'acide adipique est particulièrement préféré.

On peut également utiliser les esters des acides ci-dessus cités. Il est également possible d'utiliser des mélanges de deux ou plusieurs acides carboxyliques ou de leurs esters.

Les polyamines utilisables pour la préparation des polyaminopolyamides (A) sont choisis parmi les polyalcoylène-polyamines bis primaires mono- ou disécondaires, par exemple la diéthylène triamine, la dipropylène triamine, la triéthylène tétramine et leurs mélanges.

La polycondensation est réalisée par des procédés connus, par mélange des réactifs, puis chauffage entre 80° et 250°C, et de préférence entre 100 et 180°C pendant 1 à 8 heures selon les réactifs utilisés. Après un chauffage à reflux total pendant 1/2 heure à 1 heure, on élimine l'eau ou l'alcool formé au cours de la polycondensation, d'abord à pression ordinaire puis sous pression réduite.

Les réactions ont lieu sous un courant d'azote pour éviter les colorations trop importantes et faciliter l'élimination des substances volatiles.

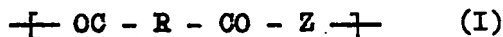
En effectuant la réaction on utilise de préférence une  
5 quantité d'acide dicarboxylique et d'amines en proportions équimoléculaires.

Selon un mode de préparation préféré on effectue la polycondensation de la polyalcoylène-polyamine choisie de préférence parmi la diéthylène triamine, la triéthylène tétramine, la  
10 dipropylène triamine et leurs mélanges, soit (i) sur un diacide carboxylique de préférence l'acide adipique ou son ester diméthylque, soit (ii) sur le produit intermédiaire d'addition d'une molécule d'éthylènediamine et de deux molécules d'ester méthylque d'un acide éthyléniquement non saturé tel que l'acrylate, le méthacrylate ou l'itaconate de méthyle.  
15

Les réactions d'addition de l'éthylènediamine sur les esters insaturés sont réalisées par mélange des réactifs entre 5° et 80°C, et les réactions de polycondensation par chauffage pendant 30 à 60 minutes à reflux, puis avec élimination de  
20 l'alcool méthylque à 120-150°C, ou de l'eau à 140-175°C, d'abord à pression ordinaire puis sous un vide partiel de 15 mm de mercure.

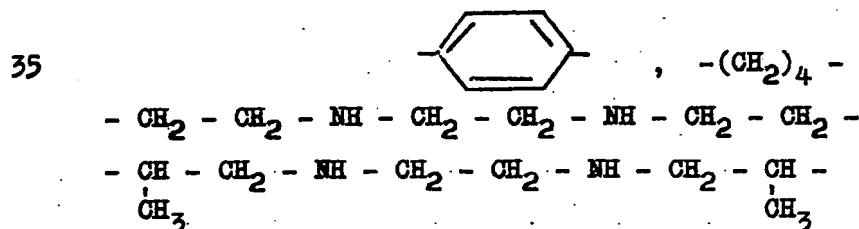
Les polyamino-polyamides (A) ainsi obtenus ont une viscosité dans l'eau à 10 % et à 25°C inférieure à 3 centipoises.

La constitution des polyamino-polyamides préférés (A) peut  
25 être représentée par la formule générale (I)

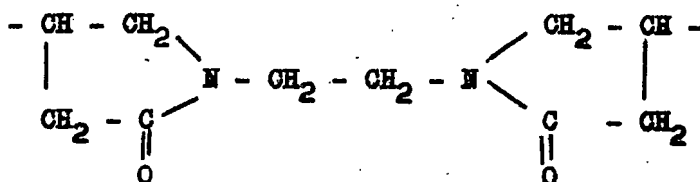


où R représente un radical bivalent qui dérive de l'acide utilisé ou du produit d'addition de l'acide avec l'amine bis-primaire ou bis-secondaire.  
30

Parmi les significations préférées de R on peut citer les suivantes :





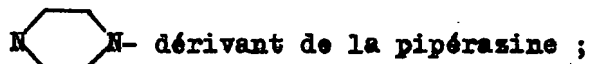


10 Z représente :

$$- \text{NH} - [(\text{CH}_2)_x - \text{NH}]_n \quad (\text{II})$$

$x = 3$  et  $n = 2$

2) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (II) ci-dessus, dans lequel  $x = 2$  et  $n = 1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical



3) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$  dérivant de l'hexaméthylènediamine.

Les polyamino-polyamides ainsi obtenus sont ensuite réticulés par addition d'un agent réticulant choisi parmi ceux ci-dessus décrits.

Les réactions de réticulation sont réalisées entre 20°C et 90°C, à partir de solutions aqueuses de 20 à 30 % de polyamino-polyamide auxquelles on ajoute l'agent réticulant par très petites fractions jusqu'à obtenir un accroissement important de la viscosité mais sans toutefois atteindre le gel qui ne se solubiliserait plus dans l'eau. La concentration est alors rapidement ajustée à 10 % par addition d'eau et le milieu réactionnel éventuellement refroidi.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, on emploie pour la réticulation des polymères polyamino-polyamides de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide. Une catégorie intéressante de ces polymères réticulés est obtenue en utilisant de 0.025 à environ 0.2

mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide. Une autre catégorie avantageuse de polymères réticulés est obtenue en utilisant de 0,025 à environ 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

5 Les proportions de réticulant à utiliser, qui varient selon la nature du polyamino-polyamide et du réticulant, peuvent être déterminées facilement en ajoutant l'agent réticulant désiré à une solution aqueuse du polyamino-polyamide jusqu'à ce que la viscosité d'une solution à 10 % soit, à 25°C, comprise entre 3 centipoises et l'état de gel tout en conservant une solubilité parfaite dans l'eau.

10 Les polymères réticulés selon la présente invention se conservent bien et sont compatibles avec les tensio-actifs anioniques tout en assurant un bon démêlage des cheveux humides. Cette compatibilité avec les tensio-actifs anioniques peut encore être améliorée par alcoylation des groupements amines secondaires des polyamino-amides réticulés. L'alcoylation augmente la solubilité dans l'eau des polyamino-amides réticulés, en présence de tensio-actifs anioniques.

20 On peut utiliser comme agent alcoylant :

- 1) un époxyde, par exemple le glycidol, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ;
- 2) un composé à double liaison éthylénique, par exemple l'acrylamide, l'acide acrylique ;
- 25 3) l'acide chloracétique ;
- 4) un alcane sultone, par exemple la propane sultone ou la butane sultone.

30 L'alcoylation des polyamino-amides réticulés est réalisée en solution aqueuse, à la concentration de 10 à 30 %, à une température comprise entre 10 et 95°C.

35 Les polymères réticulés selon l'invention peuvent être utilisés dans différentes compositions cosmétiques pour cheveux, pour le traitement des cheveux normaux et plus particulièrement des cheveux sensibilisés. Ils peuvent aussi être utilisés à des concentrations de 0,1 à 5 %, de préférence de 0,2 à 2,5 % et avantageusement de 0,3 à 1,3 % dans des compositions cosmétiques pour cheveux et plus particulièrement dans des compositions de shampooing, tel que shampooing anionique, cationique, non-ionique, amphotère ou zwitterionique, de shampooing colorant, de teinture, de gel coiffant, de lotion coiffante, de lotion pour

40

"brushing", des lotions de mise en plis, de lotion rincée (rinse), de lotion renforçatrice de mise en plis non rincée, dans des compositions restructurantes, dans des compositions cosmétiques plus spécifiques telles que les compositions antipelliculaires, 5 antiséborrhéiques, permanentes.

L'invention a donc également pour objet une composition cosmétique pour cheveux selon la revendication 1 du brevet principal 74 39 242 contenant au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, choisi parmi (I) les polymères réticulés obtenus par la réticulation d'un polyamino-polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (III) les esters des acides précités, (iv) les mélanges de ces composés, sur 10 une polyamine choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires et mono- ou dissecondaires, 0 à 20 moles % de cette polyamine pouvant être remplacée par l'hexaméthylènediamine ou 0 à 40 % de cette polyamine pouvant être remplacée par une amine bis-primaire, de préférence l'éthylènediamine ou par une 20 amine bis-secondaire, de préférence la pipérazine; la réticulation étant réalisée au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

(I) les composés choisis dans le groupe formé par (1) les bis haloalcoyls (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloalcoyles de diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyls ; 25

(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis haloalcoyls, (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloalcoyles de diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyls, (5) les épialcoyls, (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a) ; 30

(III) le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) et les oligomères (II) et comportant des groupements amine tertiaires alcoylables avec un agent alcoylant (c) choisi dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de 35 40

propylène et le glycidol, composition caractérisée par le fait que la réticulation est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du poly-amino-amide; dans la composition obtenue le polymère réticulé présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- 5 (1) il est parfaitement soluble dans l'eau à 10 % sans formation de gel;
- (2) la viscosité d'une solution de polymère à 10 % dans l'eau à 25°C, est supérieure à 3 centipoises ;
- 10 (3) il ne comporte pas de groupement réactif et en particulier il n'a pas de propriété alcoylante et il est chimiquement stable.

Les compositions cosmétiques pour cheveux contenant un polymère réticulé selon l'invention peuvent avoir un pH compris entre 15 2 et 11 et de préférence entre 3 et 8.

Les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention devant être appliquées sur les cheveux sensibilisés renferment avantageusement un électrolyte. La présence de l'électrolyte dans la composition réduit ou supprime la tendance qu'ont les 20 cheveux sensibilisés à fixer durablement les polymères. On utilise comme électrolytes des sels alcalins ou alcalino-terreux d'acides minéraux ou organiques, solubles dans l'eau et de préférence les chlorures et acétates de sodium, de potassium, d'ammonium et de calcium. La quantité d'électrolyte n'est pas critique. Elle est de préférence comprise entre 0,01 et 5 % et avantageusement de 0,4 à 3 % du poids total de la composition. Le 25 rapport électrolyte : polymère est compris entre 0:1 et 1,5:1.

Les compositions cosmétiques pour cheveux peuvent être colorées et contenir de 0,01 à 0,5 % de colorants du poids total 30 de la composition. Elles contiennent aussi habituellement un parfum en une proportion de 0,1 à 0,5 % du poids total de la composition.

Dans les compositions de la présente invention, les poly-amino-amides réticulés sont présents à raison de 0,1 à 5 % et 35 de préférence de 0,1 à 3 % en poids du poids total de la composition.

Les compositions pour cheveux qui font l'objet de la présente demande peuvent être présentées sous forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques (l'alcool étant un alcanol inférieur tel que l'éthanol ou l'isopropanol), ou sous forme de 40

crèmes, de gels, de dispersions ou d'émulsions.

En plus des polyamino-polyamides réticulés les compositions cosmétiques comprennent généralement divers adjuvants habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques pour cheveux.

5 Les adjuvants généralement présents dans ces compositions cosmétiques sont par exemple des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des agents émulsifiants, des agents de surface anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques ou non-ioniques, des synergistes,

10 des adoucissants, des polymères ou résines cosmétiques en particulier non-ioniques ou cationiques.

Les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention constituent notamment des crèmes de traitement à appliquer avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après un shampoing,

15 avant ou après une permanente, des produits de coloration, des shampoings, des lotions rincées à appliquer avant ou après un shampoing, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des lotions structurantes.

Quand les compositions de l'invention constituent des crèmes de traitement à appliquer avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après un shampoing, avant ou après une permanente, ces supports sont formulés à base de savons ou d'alcool gras en présence d'émulsifiants. Elles peuvent contenir en outre des amides gras, la glycérine, des polymères, des parfums, des colorants.

20

25

Le pH de ces crèmes est compris entre 3 et 9 et de préférence entre 5 et 9.

Les savons peuvent être constitués à partir d'acides gras naturels ou synthétiques en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> (comme l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide stéarique et l'acide isostéarique) à des concentrations comprises entre 10 et 30 % et d'agents alcalinisants (comme la soude, la potasse, l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine).

30

Parmi les amides gras on peut utiliser en particulier les composés suivants : les mono- ou diéthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléique à des concentrations comprises entre 0 et 10 %.

35

Parmi les alcools gras on peut utiliser en particulier les alcools oléique, tétradécylique, cétylique, stéarylique, isostéa-

40

rylique à des concentrations comprises entre 0 et 10 %.

Les crèmes peuvent également être formulées à partir d'alcools naturels ou synthétiques en  $C_{12}$ - $C_{18}$  en mélange avec des émulsifiants. Parmi les alcools gras on peut en particulier citer : l'alcool dérivé des acides gras de coprah, l'alcool tétradécylique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxy stéarylique à des concentrations comprises entre 5 et 25 %.

Les émulsifiants peuvent appartenir aux classes suivantes :

10 . Agents de surface non-ioniques tels que les alcools gras oxyéthylénés ou polyglycérolés comme par exemple l'alcool oléique polyoxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétylique oxyéthyléné de 6 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène, 15 l'alcool stéarylique à 10-15 ou 20 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol et les alcools gras synthétiques en  $C_9$ - $C_{15}$  polyoxyéthylénés à 5 ou 10 moles d'oxyde d'éthylène. Ces "non-ioniques" sont présents à raison de 5 à 25 % en poids.

20 . Agents de surface anioniques tels que les sulfates d'alkyl oxyéthylénés on non, comme le lauryl sulfate de sodium, lauryl sulfate d'ammonium, le cétyl stéaryl sulfate de sodium, le cétyl stéaryl sulfate de triéthanolamine, le laurylsulfate de monoéthanolamine, le lauryléther sulfate de sodium oxyéthyléné (à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène par exemple) et le lauryléther 25 sulfate de monoéthanolamine oxyéthyléné (à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène par exemple). Ces constituants sont présents à des concentrations comprises entre 3 et 15 % en poids.

30 Comme exemples d'amides gras on peut citer la diéthanolamide oléique, la mono- ou diéthanolamide de coprah, la monoéthanolamide stéarique. Ces amides sont utilisées à des concentrations comprises entre 0 et 10 %.

35 . Quand les compositions de l'invention constituent des crèmes de coloration, elles comprennent, outre le polyaminoamide réticulé, différents ingrédients permettant la présentation sous forme de crèmes ci-dessus définies auxquelles on ajoute un agent alcalinisant et des colorants.

40 Le pH de ces compositions est en général compris entre 9 et 11 et il peut être réglé par addition d'un agent alcalinisant approprié dans le support de teinture, par exemple par addition

d'ammoniaque, de monoéthanolamine, de diéthanolamine ou de triéthanolamine.

Les colorants appartiennent à la classe des colorants d'oxydation auxquels peuvent être ajoutés des colorants directs tels que des azoïques, anthraquinoniques, des dérivés nitrés de la série benzénique, des indamines, des indoanilines, des indophénols ou d'autres colorants d'oxydation tels que les leucodérivés de ces composés.

Quand les compositions de l'invention constituent des shampoings, elles comprennent, outre le polymère polyamino-amide réticulé, au moins un détergent anionique, cationique, non-ionique ou amphotère.

Parmi les tensio-actifs anioniques on peut citer notamment les composés suivants, ainsi que leurs mélanges :

- 15 les sels alcalins, les sels de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'aminoolcool des composés suivants :
- alcoylsulfates, alcoyléther sulfates dont l'alcoyl a une chaîne linéaire de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ , alkylamides sulfates et éthersulfates éthoxylés avec des chaînes linéaires de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ , alkylaryl-polyéthersulfates, sulfate de monoglycérides.
- 20 - alcoylsulfonates dont l'alcoyl a une chaîne linéaire de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ , alcoylamides sulfonates, alkylarylsulfonates, alpha oléfiniques sulfonates avec des chaînes linéaires de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ .
- 25 - Alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamides sulfosuccinates dont l'alcoyl a une chaîne linéaire de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ .
- alcoylsulfosuccinamates dont l'alcoyl a une chaîne linéaire de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ .
- alcoyl sulfoacétates dont l'alcoyl a une chaîne de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ .
- 30 - alcoylphosphates, alcoylétherphosphates dont l'alcoyl a une chaîne de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ .
- alcoylsarcosinates, alcoylpolypeptidates, alcoylamidopolypeptidates, alcoyliséthionates, alcoyl taurates dont l'alcoyl a une chaîne de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ .
- 35 - acides gras tels que l'acide oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah, ou d'huile de coprah hydrogénée, acides carboxyliques, acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques de formule  $Alk-(OCH_2-CH_2)_n-OCH_2-CO_2H$  avec Alk chaîne linéaire de  $C_{12}$  à  $C_{18}$  et n nombre entier de 5 à 15.

40 Parmi les tensio-actifs cationiques qui peuvent être utili-

sés seuls ou en mélange, on peut citer notamment :

- des sels d'amines grasses tels des acétates d'alkylamines,
- des sels d'ammonium quaternaires tels que des chlorures, bromures d'alcoyldiméthylbenzylammonium, d'alcoyl triméthylammonium, d'alcoylméthylhydroxyéthylammonium, de diméthyl-distéarylammonium, des méthosulfates d'alcoylamido éthyltriméthylammonium,
- des sels d'alcoylpyridinium,
- des dérivés d'imidazoline.

On peut également citer des oxydes d'amines à caractère cationique tels que l'oxyde d'alcoyldiméthylamine ou l'oxyde d'alcoylaminoéthyle diméthylamine.

Parmi les tensio-actifs non-ioniques, qui peuvent éventuellement être utilisés en mélange avec les anioniques précédemment cités, on peut mentionner :

- des produits de condensation d'un monoalcool, d'un  $\alpha$ -diol, d'un alkylphénol ou d'un amide avec le glycidol par exemple, les composés de formule  $R-CHOH-CH_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2-O)_n-H$  dans laquelle R désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther et hydroxyméthylène et  $1 \leq n \leq 10$  ;
- des composés de formule  $RO [C_2H_3O (CH_2OH)]_n-H$  dans laquelle R désigne un radical alkyle, alkényle ou alkylaryle ayant de 8 à 22 atomes de carbone et n désigne un nombre compris entre 1 et 10,
- des alcools, alkylphénols ou acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire en  $C_8$  à  $C_{18}$  comportant le plus souvent de 2 à 15 moles d'oxyde d'éthylène, par exemple l'alcool laurique polyoxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène,
- des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène,
- des condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras,
- des amides gras polyéthoxylés,
- des amines grasses polyéthoxylées,
- des éthanolamides,
- des esters d'acides gras de glycol,
- des esters d'acides gras du sorbitol,
- des esters d'acides gras du saccharose.



Parmi les tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés, on peut citer notamment :

- des alkylamino - mono et dipropionates,
- des bétaines, telles les N-alkylbétaines, N-alkylsulfobétaines,
- 5 N-alkylamidobétaines,
- des cycloimidinium (alkylimidazolines).

Tous ces détergents, ainsi que de nombreux autres non cités ici mais utilisables dans les shampoings selon la présente invention, sont bien connus et sont décrits dans la littérature.

10 Les compositions sous forme de shampoings peuvent également contenir divers adjuvants tels que par exemple des parfums, des colorants, des conservateurs, des épaississants, des stabilisateurs de mousses, des agents adoucissants, des résines cosmétiques.

15 Parmi les stabilisateurs de mousse on peut citer les amides gras et en particulier les mono- ou diéthanolamides de coprah, la mono- ou diéthanolamide laurique.

Dans ces shampoings, la concentration en détergent est généralement comprise entre 3 et 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 3 à 20 % et le pH est généralement compris entre 3 et 9.

20 . Quand les compositions de l'invention constituent des lotions, elles peuvent être des lotions coiffantes, des lotions de mise en forme (dites "lotions pour brushing"),

25 des lotions non rincées de renforcement de mise en plis, des lotions rincées (dites "rinses") etc...

On entend par lotion de mise en forme ou "lotion pour brushing", une lotion appliquée après le shampoing et qui favorise la mise en forme de la chevelure, cette mise en forme étant effectuée sur cheveux mouillés à l'aide d'une brosse, en même temps que l'on sèche les cheveux à l'aide d'un séchoir à main.

30 On entend par lotions non rincées de renforcement de mise en plis une lotion appliquée après un shampoing et avant une mise en plis; cette lotion, qui n'est pas éliminée par rinçage, facilite la mise en plis ultérieure et améliore sa durée.

35 Ces lotions comprennent, en solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un polyamino-amide réticulé tel que définis ci-dessus. Elles peuvent contenir en outre :

- des polymères filmogènes tels que la polyvinylpyrrolidone,
- 40 les copolymères polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle, les co-

polymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle et d'un éther alcoyle vinylique.

5 Parmi les résines préférées, on peut citer la polyvinylpyrrolidone ayant un poids moléculaire de 10 000 à 70 000, les copolymères polyvinylpyrrolidone (PVP)-acétate de vinyle (AV) ayant un poids moléculaire de 30 000 à 200 000, le rapport PVP:AV étant compris entre 30:70 et 70:30, les terpolymères méthacrylates de méthyle (15-25 %)-méthacrylate de stéaryle (18-28 %)-méthacrylate de diméthyl-amino éthyle (52-62 %) quaternisé ou non par du sul-  
10 fate de méthyle.

- Des copolymères polyvinylpyrrolidone quaternaires, tel par exemple le polymère ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1 000 000 vendu sous la marque "Gafquat 755" par la GAF Corporation, et le polymère ayant un poids moléculaire de l'ordre de 100 000 vendu  
15 sous la marque "Gafquat 734" par la GAF Corporation, des copolymères cationiques greffés résultant de la copolymérisation de 3 à 95 % en poids de N-vinylpyrrolidone, de 3 à 95 % en poids de méthacrylate de diméthylaminoéthyle et de 2 à 50 % en poids de polyéthylèneglycol tels que ceux décrits dans le brevet français  
20 n° 76 15 948 de la demanderesse, des polymères cationiques résultant de la condensation de la pipérazine ou de ses dérivés (1) sur des composés bifonctionnels tels que des dihalogénures d'alcoyles ou d'alcoyl-aryles, des bis-époxydes, des épihalohydrines, des dérivés bis insaturés, (2) sur une amine primaire dont les  
25 deux atomes d'hydrogène peuvent être substitués et qui se comporte comme un composé bifonctionnel; (3) à la fois sur un épihalohydrine et sur une amine hydroxylée telle que la diglycolamine, la 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol ou sur un aminoacide tel que le glycocolle, des celluloses quaternisées tel que le "JR 400"  
30 vendu par la société Union Carbide.

Dans ces lotions, la concentration en polymère est généralement comprise entre 0,1 et 5 % et de préférence entre 0,1 et 3 % et le pH est généralement compris entre 3 et 9.

. On entend par lotions rincées une lotion qu'on applique avant  
35 ou après coloration ou décoloration, avant ou après shampooing, ou entre les deux temps d'un shampooing, avant ou après permanente, pour obtenir un effet de conditionnement des cheveux et que l'on rince après un temps de pause.

Ces compositions peuvent être :

40 . des solutions aqueuses ou hydroalcooliques comprenant ou

- non des tensio-actifs,
- . des émulsions,
- . ou des gels.

Ces compositions peuvent être pressurisées en aérosol.

5 Les tensio-actifs pouvant être utilisés dans les lotions rincées sont principalement des tensio-actifs non-ioniques ou cationiques tels que ceux décrits dans la composition des shampooings et plus particulièrement :

10 - des produits de condensation d'un monoalcool, d'un alphadiol, d'un alkylphénol ou d'un amide avec le glycidol par exemple, les composés de formule  $R-CHOH-CH_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2-O)_n-H$  dans laquelle R désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupe-

15 ments éther, thioéther et hydroxyméthylène et  $1 \leq n \leq 10$ ; des composés de formule  $RO [(C_2H_5O (CH_2OH))_n] H$  dans laquelle R désigne un radical alkyle, alkényle ou alkylaryle ayant de 8 à 22 atomes de carbone et n est compris entre 1 et 10.

20 - des alcools, alkylphénols ou acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire en  $C_8$  à  $C_{18}$  comportant le plus souvent de 2 à 15 moles d'oxyde d'éthylène.

La concentration en tensio-actifs dans les lotions rincées peut varier de 0 à 7 %.

25 On peut également ajouter des tensio-actifs anioniques ou amphotères.

. Quand les compositions se présentent sous forme d'émulsions, elles peuvent être non-ioniques ou anioniques. Les émulsions non-ioniques sont constituées d'un mélange d'huiles, et/ou de cires, d'alcools gras et d'alcools gras polyéthoxylés tels les alcools

30 stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylé par exemple avec 10 moles d'oxyde d'éthylène. On peut ajouter à ces compositions des cations.

Les émulsions anioniques sont constituées à partir de savons. On peut citer l'émulsion vendue sous la dénomination

35 Imwitor 960 K par la Société Dynamit Nobel, et les émulsions vendues sous les dénominations Lamiform ZEM, LPM et NSM par la société GRUNAU.

. Quand les compositions se présentent sous forme de gels, elles contiennent des épaississants en présence ou non de solvants.

40 Les épaississants peuvent être l'alginate de sodium ou la

gomme arabique ou des dérivés cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose ou des polymères carboxyliques tels les carbopols. On peut également obtenir un

5 épaississant des lotions par mélange de polyéthylèneglycols et de stéarates ou distéarates de polyéthylèneglycols, ou par mélange d'esters phosphoriques et d'amines.

La concentration en épaississant peut varier de 0,5 à 30 % et de préférence de 0,5 à 15 % en poids.

10 Le pH des lotions rincées varie généralement de 2 à 9,5. Quand les compositions de l'invention constituent des lotions restructurantes, elles contiennent des produits renforçant la chaîne kératinique des cheveux.

A cette classe de produits appartiennent les dérivés méthylolés tels que ceux décrits dans les brevets français nos

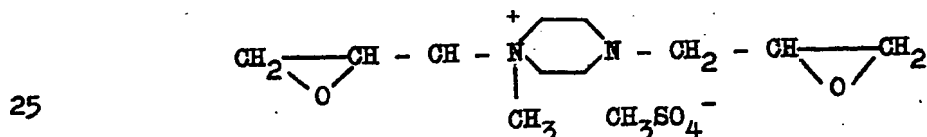
15 1 527 085 et 1 519 979 de la demanderesse.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs ci-après.

#### EXEMPLES DE PREPARATION

##### 20 EXEMPLE Ia

Préparation du réticulant quaternisé de formule :



A 236 g de solution chloroformique contenant 57,2 g (0,289 mole) de bis (époxypropyl) pipérazine on ajoute en une heure, 36,4 g (0,289 mole) de sulfate de diméthyle en maintenant le milieu réactionnel sous agitation à 30°C.

30

Le dérivé quaternisé est ensuite précipité de sa solution dans un grand excès d'éther. Après séchage, on recueille une huile très visqueuse. Son titre en époxyde est de 5,19 meq/g.

##### EXEMPLE Ib

35 Réticulation avec le réticulant préparé dans l'exemple Ia du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylènetriamine.

A 500 g de solution aqueuse contenant 100 g (0,585 équivalent d'amine) de polyamino-amide préparé par condensation de

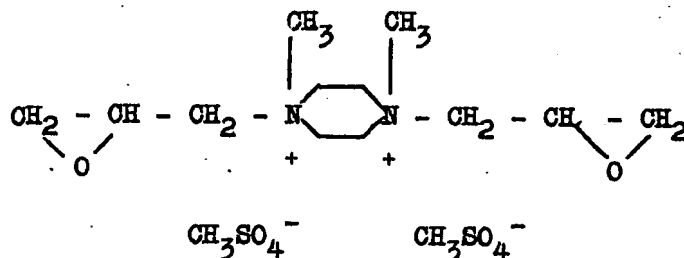
40 quantités équimolaires d'acide adipique et de diéthylènetriamine,

selon l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute à température ambiante, 22 g (0,057 mole) du réticulant quaternisé préparé dans l'exemple Ia, puis on porte la température du milieu réactionnel à 90°C.

5 Après 20 minutes, on observe une gélification de la solution. On ajoute alors rapidement 698 g d'eau. On obtient une solution limpide de couleur jaune vert à 10 % de matière active. La viscosité mesurée à 25°C est de 0,68 p à 87,93 sec.<sup>-1</sup>.

#### EXEMPLE IIa

10 Préparation du réticulant quaternisé de formule :



15 À 187,3 g de solution chloroformique contenant 54,9 g (0,277 mole) de bis (époxypropyl) pipérazine, on ajoute en une heure 70 g (0,555 mole) de sulfate de diméthyle en maintenant le milieu réactionnel sous agitation à 30°C.

20 Le milieu épaissit au cours de l'addition et prend en masse après plusieurs heures à température ambiante. La pâte est dissoute à chaud dans le diméthylformamide. À froid la solution abandonne des cristaux blancs de point de fusion = 205°C et dont l'indice d'époxyde est de 4,25 meq/g.

#### EXEMPLE IIb

25 Réticulation avec le réticulant préparé dans l'exemple IIa du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylènetriamine.

30 À 476 g de solution aqueuse contenant 95,2 g (0,557 eq d'amine) de polyamino-amide préparé selon l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute à température ambiante 20 g (0,0425 mole) du réticulant préparé ci-dessus. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à 90°C pendant 1 heure puis la solution est ramenée à 10 % de matière active par addition de 656 g d'eau.

35 La solution est limpide, de couleur jaune-vert. La viscosité mesurée à 25°C est de 0,27 p à 87,93 sec.<sup>-1</sup>.

EXEMPLE IIIa

Préparation d'un réticulant oligomère bis-insaturé obtenu à partir de bis-acrylamide de la pipérazine et de pipérazine dans les proportions molaires de 3/2.

5 A 380 g de solution aqueuse contenant 194 g de bis-acrylamide (1 mole) on ajoute en une heure entre 10 et 15°C, 223 g de solution aqueuse contenant 56,8 g (0,66 mole) de pipérazine. Le milieu réactionnel est ensuite abandonné 24 heures à température ambiante. La solution se trouble et épaissit. Elle est clarifiée  
10 par chauffage puis coulée goutte à goutte dans 5 litres d'acétone. Le réticulant précipite. Après filtration et séchage, on recueille un solide blanc dont l'extrait sec est de 80 %.

EXEMPLE IIIb

Réticulation avec le réticulant préparé dans l'exemple IIIa du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylènetriamine.

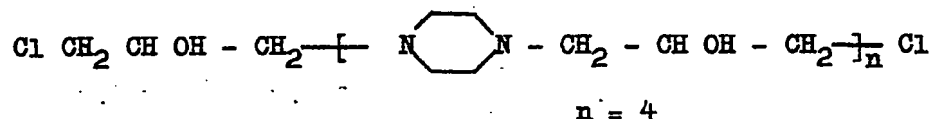
15 A 370 g de solution aqueuse contenant 111 g (0,649 eq. d'amine) de polyamino-amide préparé selon l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute, à température ambiante, 50 g du réticulant préparé ci-dessus puis on porte la température du milieu  
20 réactionnel à 90°C. Après 30 minutes le milieu gélifie. On ramène rapidement la solution à 10 % d'extrait sec par addition de 1 050 g d'eau.

25 On obtient une solution limpide jaune-vert dont la viscosité mesurée à 25°C est égale à 58 centipoises.

EXEMPLE IVa

Réticulant oligomère bis-halohydrine préparé à partir d'épichlorhydrine et de pipérazine dans les proportions molaires de 5/4 et ayant la formule :

30



35 A 541 g de solution aqueuse contenant 69,4 g (0,806 mole) de pipérazine, on ajoute pendant une heure sans dépasser 20°C, 92,5 g (1 mole) d'épichlorhydrine. Le milieu réactionnel est encore maintenu une heure sous agitation à 20°C puis à la même  
40 température on ajoute 60 g (0,6 mole) de soude à 40 % en une heure.

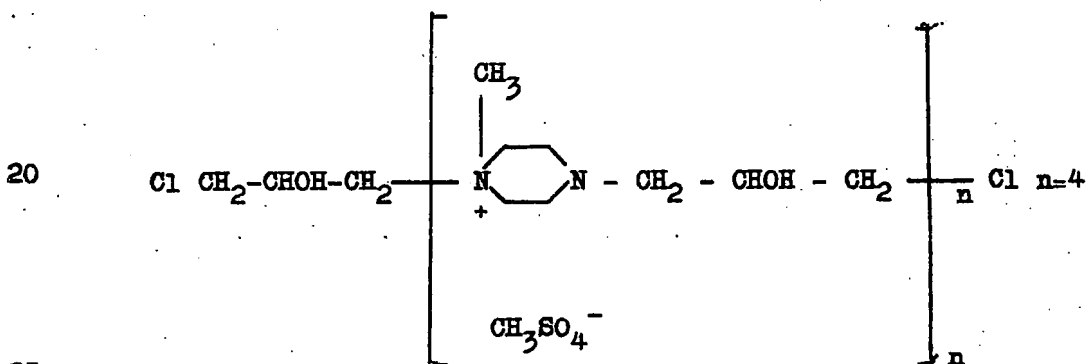
EXEMPLE IVb

Réticulation avec le réticulant préparé dans l'exemple IVa du polymère polyamino-amide, obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylène triamine.

5 A 787,5 g de solution aqueuse contenant 157,5 g (0,92 meq. en amine) de polyamino-amide préparé selon l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute, à température ambiante, 268 g de solution aqueuse contenant 54,9 g de réticulant préparé ci-dessus. La température du milieu réactionnel est maintenue 4 h 50 mn à 90°C. On observe alors une gélification. Par addition rapide de 1 100 cc d'eau on obtient une solution limpide à 9,85 % de matière active et dont la viscosité mesurée à 25°C est égale à 73 centipoises.

EXEMPLE Va

15 Préparation du réticulant quaternisé de formule :



A 330 g de solution aqueuse contenant 67,7 g (0,752 équivalent d'amine) du réticulant préparé à l'exemple IVa, on ajoute en une heure et sans dépasser 30°C, 47,4 g (0,376 mole) de sulfate de diméthyle. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation encore 2 heures à cette température.

EXEMPLE Vb

Réticulation avec un réticulant préparé dans l'exemple Va du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylène triamine.

35 A 327,7 g de solution aqueuse contenant 65,5 g (0,383 équivalent d'amine) polyamino-amide préparé selon l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute, à température ambiante, 155 g de solution aqueuse contenant 47,25 g de réticulant préparé ci-dessus. Après 4 heures de chauffage à 85°C, le milieu réactionnel gélifie.

40 Par addition rapide de 645 g d'eau, on obtient une solution

limpide à 10 % de matière active. La viscosité mesurée à 25°C est de 0,47 poise à 67,18 sec.<sup>-1</sup>

#### EXEMPLE VIa

Préparation du réticulant bis azétidinium de formule :



A 50 g (0,212 mole) de bis pipérazine-1,3 propanol-2, préparé par addition de l'épichlorhydrine sur la pipérazine, selon l'exemple 15 de la demande française n° 74 42279 du 29/11/71 dissous dans 100 g d'alcool absolu, on ajoute, entre 0 et 5°C, 43,5 g (0,47 mole) d'épichlorhydrine. Le milieu réactionnel est abandonné 24 heures à 0°C puis le réticulant est précipité de sa solution dans un grand excès d'éther. On isole un solide blanc présentant un point de ramollissement vers 120°C.

#### EXEMPLE VIb

Réticulation avec un réticulant préparé dans l'exemple VIa du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylène triamine.

A 386 g de solution aqueuse contenant 77,2 g (0,452 équivalent d'amine) de polyamino amide de l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute, à température ambiante, 15,4 g (0,036 mole) de réticulant préparé ci-dessus. Après 2 h 30 de chauffage à 90°C le milieu gélifie. Par addition rapide de 525 g d'eau, on obtient une solution limpide à 10 % de matière active. La viscosité mesurée à 25°C est de 0,7 poise à 67,18 sec.<sup>-1</sup>.

#### EXEMPLE VIIa

Préparation du réticulant bis-(chloracétyl)pipérazine de formule:



Ce réticulant est préparé par condensation de 2 molécules de chlorure de chloracétyle sur une molécule de pipérazine en présence d'hydroxyde de sodium.

#### EXEMPLE VIIb

Réticulation avec le réticulant préparé dans l'exemple VIIa du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adi-



pique sur la diéthylène triamine.

5 A 1 000 g de solution aqueuse contenant 200 g (1,170 éq d'amine) du polyamino amide de l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute à température ambiante, 24 g (0,1 mole) de bis-(chloracétyl) pipérazine puis on porte la température du milieu réactionnel à 90°C. Après 30 minutes de chauffage on observe une gélification du milieu.

10 On ajoute rapidement 1 216 g d'eau et on poursuit le chauffage à 80°C pendant une heure. On obtient une solution limpide à 10 % de matière active dont la viscosité mesurée à 25°C est de 0,29 poise à 88,41 sec.<sup>-1</sup>.

#### EXEMPLE VIIIa

Préparation du réticulant bis-(1,1-bromo undécanoyle) pipérazine de formule :

15



20 Ce réticulant est préparé par condensation de 2 molécules de bromure de bromoundécanoyle en présence d'hydroxyde de sodium.

#### EXEMPLE VIIIb

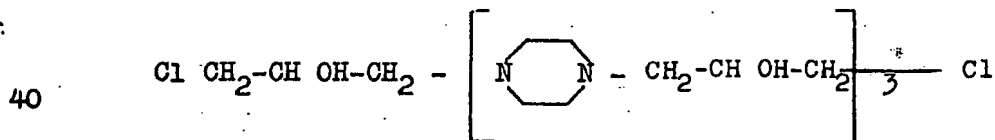
25 Réticulation avec le réticulant préparé dans l'exemple VIIIa du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylène triamine.

30 A 113,3 g de solution aqueuse contenant 56,7 g (0,33 eq. d'amine) de polyamino amide de l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute, à température ambiante 60 g d'une solution isopropanolique contenant 10 g (0,017 mole) de bis-(1,1-bromo undécanoyle) pipérazine. Le milieu réactionnel est chauffé 2 h 30 à reflux de solvant. On distille alors l'isopropanol tout en ajoutant de l'eau jusqu'à l'obtention d'une solution aqueuse de résine à 10 % de matière active. La solution est légèrement opalescente, sa viscosité mesurée à 25°C est de 0,052 poise à 87,93 sec.<sup>-1</sup>.

35

#### EXEMPLE IXa

Préparation d'un réticulant oligomère de formule :



à partir d'épichlorhydrine et pipérazine dans les proportions molaires 4/3.

5 A 1 149 g de solution aqueuse contenant 172 g (2 moles) de pipérazine on ajoute en 1 heure 246,7 g (2,66 moles) d'épichlorhydrine en maintenant le milieu réactionnel sous agitation et à 20°C.

10 Après une nouvelle heure d'agitation à 20°C on ajoute à la même température et en l'espace d'une heure 133 g (1,33 mole) d'hydroxyde de sodium à 40 %. On observe une précipitation au cours de la neutralisation. On ajoute 638 g d'eau et on chauffe quelques minutes à 50°C pour obtenir une solution limpide.

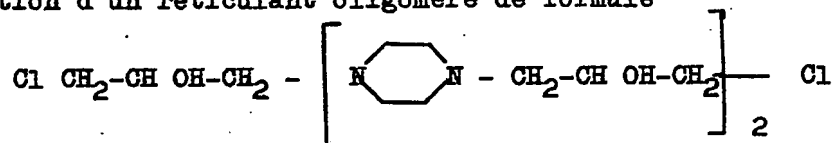
#### EXEMPLE IXb

15 Réticulation avec le réticulant préparé dans l'exemple IXa du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylène triamine.

20 A 2 000 g de solution aqueuse contenant 400 g (2,34 équivalents d'amines) de polyaminoamide préparé selon l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute 584 g de solution aqueuse contenant 99,8 g de réticulant préparé dans l'exemple IXa, puis le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 90°C pendant 5 heures. On ajoute alors 2 414 g d'eau pour obtenir une solution limpide à 10 % de matière active et dont la viscosité mesurée à 25°C est de 0,22 poise.

#### EXEMPLE Xa

25 Préparation d'un réticulant oligomère de formule



30 à partir d'épichlorhydrine et pipérazine dans les proportions molaires 3/2.

35 A 1 221 g de solution aqueuse contenant 172 g (2 moles) de pipérazine on ajoute en 1 heure et à 20°C 277,5 g (3 moles) d'épichlorhydrine, en maintenant le milieu réactionnel sous agitation et à 20°C. Après une nouvelle heure d'agitation on ajoute à la température de 20°C 100 g (1 mole) d'hydroxyde de sodium en solution à 40 % dans l'eau.

Par addition de 727,5 g d'eau et après quelques minutes de chauffage on obtient une solution limpide.

EXEMPLE Xb

Réticulation avec le réticulant préparé dans l'exemple Xa du polymère polyamino-amide obtenu par condensation de l'acide adipique sur la diéthylène triamine.

5 A 2 000 g de solution aqueuse contenant 400 g (2,34 équivalents d'amines) de polyamino-amide préparé selon l'exemple 1 de la demande principale, on ajoute 472 g de solution aqueuse contenant 83,8 g de réticulant préparé dans l'exemple Xa.

10 Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 90°C et après 4 heures de chauffage on observe une gélification de la solution.

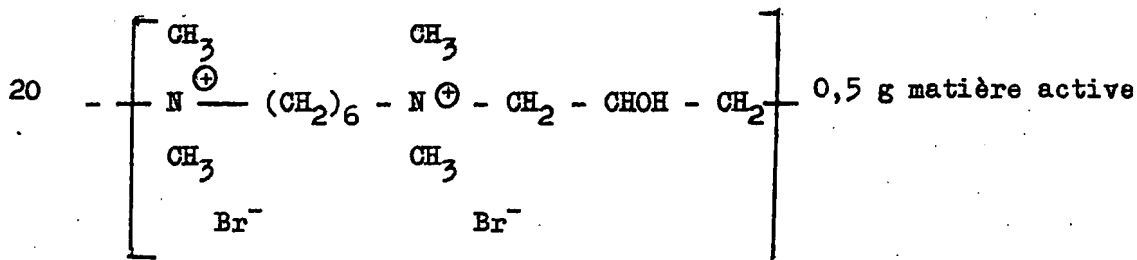
La solution est ramenée rapidement à 10 % de matière active par addition de 2 326 g d'eau.

15 On obtient une solution limpide dont la viscosité est de 0,64 poise à 88,4 sec.<sup>-1</sup>.

EXEMPLE 1 a

On prépare la composition de rinse suivante :

- Composé de l'exemple VIb ..... 0,5 g matière active



25 - R-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub> H ..... 0,7 g

R : alcoyl C<sub>9</sub> à C<sub>10</sub>; n = valeur statistique moyenne de 3,5

30 - Ester phosphorique acide d'alcool oléique éthoxylé vendu sous la dénomination "DIVALIN SO" par la société Zschimmer et Schwarz ... 0,4 g

- Eau q.s.p. .... 100 cc

Le pH de cette solution est de 7 - 8.

35 Cette composition de rinse est appliquée sur des cheveux préalablement lavés. Le démêlage des cheveux ainsi traités est excellent. Les cheveux secs sont particulièrement gonflants, brillants et faciles à coiffer.

EXEMPLE 1 b

On prépare la composition de rinse suivante :

- Polymère obtenu par condensation de quantités équimolaires d'acide adipique et de diéthylène triamine et réticulation avec 0,11 mole d'épi-chlorhydrine par groupement amine. (selon l'exemple 1 de la demande principale)..... 0,5 g matière active
- Composé de l'exemple VIII b ..... 0,5 g matière active
- $R-CHOH-CH_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2-O)_n-H$  ..... 0,7 g
- 10 R : alcoyl  $C_9$  à  $C_{10}$  ; n = valeur statistique moyenne de 3,5
- Ester phosphorique acide d'alcool oléique éthoxylé vendu sous la dénomination "DIVALIN SO" par la société Zschimmer et Schwarz ..... 0,4 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc
- 15 Le pH de cette solution est de 7 - 8.
- Cette composition de rinse est appliquée sur des cheveux préalablement lavés. Le démêlage des cheveux ainsi traités est excellent. Les cheveux secs sont particulièrement gonflants, brillants et faciles à coiffer.

20

EXEMPLE 1 c

On prépare une émulsion ayant la composition suivante :

- Huile de vaseline ..... 15 g
- Alcool cétyl-stéarylique partiellement sulfaté vendu sous la dénomination "Cire de lanette" .. 2,5 g
- 25 - Alcool cétyl stéarylique polyéthoxylé à 10 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous le nom commercial de "SIMULSOL 1951 RD" (MONTANOIR) ... 2,5 g
- Composé de l'exemple VII b ..... 0,7 g
- Eau q.s.p. .... 100 g
- 30 Le pH de cette solution est de 9,5.

L'application, suivie d'un rinçage de cette "rinse" sous forme d'émulsion sur les cheveux, permet d'en faciliter le démêlage, leur apporte de la douceur et donne une bonne nervosité à la coiffure.

35

EXEMPLE 1 d

On prépare une émulsion ayant la composition suivante :

- Huile de vaseline ..... 15 g
- "Cire de lanette" (Alcool cétyl-stéarylique partiellement sulfaté) .. 2,5 g
- 40 - Alcool cétyl stéarylique polyéthoxylé à 10 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous le nom com-